



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 197 55 649 A 1

⑯ Int. Cl. 6:
C 07 C 69/602

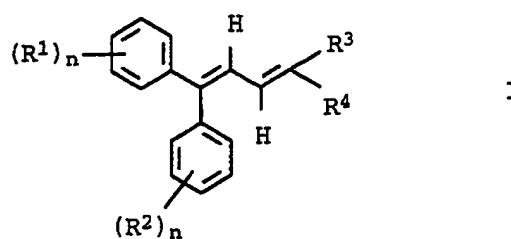
A 61 K 7/42
A 61 K 7/48
C 07 C 255/23
C 07 C 69/738
C 07 C 233/11
C 07 C 235/32
// C07F 9/40, C07C
317/00, 309/63

⑯ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:
Habeck, Thorsten, Dr., 67149 Meckenheim, DE;
Haremza, Sylke, Dr., 69151 Neckargemünd, DE;
Schehlmann, Volker, Dr., 67354 Römerberg, DE;
Westenfelder, Horst, 67435 Neustadt, DE; Wünsch,
Thomas, Dr., 67346 Speyer, DE; Drögemüller,
Michael, Dr., 68167 Mannheim, DE; Bomm, Volker,
Dr., 67112 Mutterstadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Photostabile UV-Filter enthaltende kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen
⑯ Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen der Formel I,



in der die Variablen die in der Beschreibung erläuterte Bedeutung haben, als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

DE 197 55 649 A 1

DE 197 55 649 A 1

DE 197 55 649 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Epidermis oder menschliche Haare gegen UV-Strahlung, speziell im Bereich von 320 bis 400 nm.

Die in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzten Lichtschutzmittel haben die Aufgabe, schädigende Einflüsse des Sonnenlichts auf die menschliche Haut zu verhindern oder zumindest in ihren Auswirkungen zu reduzieren. Daneben dienen diese Lichtschutzmittel aber auch dem Schutz weiterer Inhaltsstoffe vor Zerstörung oder Abbau durch UV-Strahlung. In haarkosmetischen Formulierungen soll eine Schädigung der Keratinfaser durch UV-Strahlen verhindert werden.

Das an die Erdoberfläche gelangende Sonnenlicht hat einen Anteil an UV-B- (280 bis 320 nm) und an UV-A-Strahlung (> 320 nm), welche sich direkt an den Bereich des sichtbaren Lichtes anschließen. Der Einfluß auf die menschliche Haut macht sich besonders bei der UV-B-Strahlung durch Sonnenbrand bemerkbar. Dementsprechend bietet die Industrie eine größere Zahl von Substanzen an, welche die UV-B-Strahlung absorbieren und damit den Sonnenbrand verhindern.

Nun haben dermatologische Untersuchungen gezeigt, daß auch die UV-A-Strahlung durchaus Hautschädigungen und Allergien hervorrufen kann, indem beispielsweise das Keratin oder Elastin geschädigt wird. Hierdurch werden Elastizität und Wasserspeichervermögen der Haut reduziert, d. h. die Haut wird weniger geschmeidig und neigt zur Faltenbildung. Die auffallend hohe Hautkrebshäufigkeit in Gegenden starker Sonneneinstrahlung zeigt, daß offenbar auch Schädigungen der Erbinformationen in den Zellen durch Sonnenlicht, speziell durch UV-A-Strahlung, hervorgerufen werden. All diese Erkenntnisse lassen daher die Entwicklung effizienter Filtersubstanzen für den UV-A-Bereich notwendig erscheinen.

Es besteht ein wachsender Bedarf an Lichtschutzmitteln für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen, die vor allem als UV-A-Filter dienen können und deren Absorptionsmaxima deshalb im Bereich von ca. 320 bis 380 nm liegen sollten. Um mit einer möglichst geringen Einsatzmenge die gewünschte Wirkung zu erzielen, sollten derartige Lichtschutzmittel zusätzlich eine hoch spezifische Extinktion aufweisen. Außerdem müssen Lichtschutzmittel für kosmetische Präparate noch eine Vielzahl weiterer Anforderungen erfüllen, beispielsweise gute Löslichkeit in kosmetischen Ölen, hohe Stabilität der mit ihnen hergestellten Emulsionen, toxikologische Unbedenklichkeit sowie geringen Eigengeruch und geringe Eigenfärbung.

Eine weitere Anforderung, der Lichtschutzmittel genügen müssen, ist eine ausreichende Photostabilität. Dies ist aber mit den bisher verfügbaren UV-A absorbierenden Lichtschutzmitteln nicht oder nur unzureichend gewährleistet.

In der französischen Patentschrift Nr. 2 440 933 wird das 4-(1,1-Dimethylethyl)-4'-methoxydibenzoylmethan als UV-A-Filter beschrieben. Es wird vorgeschlagen, diesen speziellen UV-A-Filter, der von der Firma GIVAUDAN unter der Bezeichnung "PARSOL 1789" verkauft wird, mit verschiedenen UV-B-Filtern zu kombinieren, um die gesamten UV-Strahlen mit einer Wellenlänge von 280 bis 380 nm zu absorbieren.

Dieser UV-A-Filter ist jedoch, wenn er allein oder in Kombination mit UV-B-Filtern verwendet wird, photochemisch nicht beständig genug, um einen anhaltenden Schutz der Haut während eines längeren Sonnenbades zu gewährleisten, was wiederholte Anwendungen in regelmäßigen und kurzen Abständen erfordert, wenn man einen wirksamen Schutz der Haut gegen die gesamten UV-Strahlen erzielen möchte.

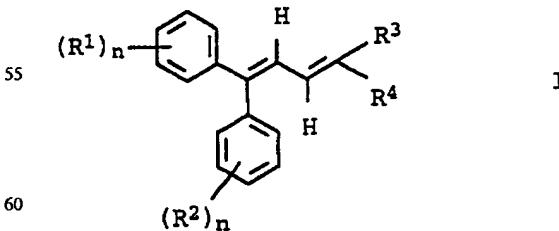
Deshalb sollen gemäß EP-A-0 514 491 die nicht ausreichend photostabilen UV-A-Filter durch den Zusatz von 2-Cyan-3,3-diphenylacrylsäureestern stabilisiert werden, die selbst im UV-B-Bereich als Filter dienen.

Weiterhin wurde gemäß EP-A-0 251 398 schon vorgeschlagen, UV-A- und UV-B-Strahlung absorbierende Chromophore durch ein Bindeglied in einem Molekül zu vereinen. Dies hat den Nachteil, daß einerseits keine freie Kombination von UV-A- und UV-B-Filtern in der kosmetischen Zubereitung mehr möglich ist und daß Schwierigkeiten bei der chemischen Verknüpfung der Chromophore nur bestimmte Kombinationen zulassen.

US 4,950,467 beschreibt die Verwendung von 2,4-Pentadiensäuredervaten als UV-Absorber in kosmetischen Präparaten. Die in dieser Patentschrift bevorzugt genannten Monoaryl-substituierten Verbindungen haben ebenfalls den Nachteil, daß sie nicht genügend photostabil sind.

Es bestand daher die Aufgabe, Lichtschutzmittel für kosmetische und pharmazeutische Zwecke vorzuschlagen, die im UV-A-Bereich mit hoher Extinktion absorbieren, die photostabil sind, eine geringe Eigenfarbe d. h. eine scharfe Bandenstruktur aufweisen und je nach Substituent in Öl oder Wasser löslich sind.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen der Formel I



in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

65 R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxykarbonyl, C₁-C₁₂-Alkylamino, C₁-C₁₂-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

DE 197 55 649 A 1

R ³ Wasserstoff, COOR ⁵ , COR ⁵ , CONR ⁵ R ⁶ , CN, O=S(-R ⁵)=O, O=S(-OR ⁵)=O, R ⁷ O-P(-OR ⁸)=O, C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₂ -C ₁₀ -Alkenyl, C ₃ -C ₁₀ -Cycloalkyl, C ₇ -C ₁₀ -Bicycloalkyl, C ₃ -C ₁₀ -Cycloalkenyl, C ₇ -C ₁₀ -Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;	5
R ⁴ COOR ⁶ , COR ⁶ , CONR ⁵ R ⁶ , CN, O=S(-R ⁶)=O, O=S(-OR ⁶)=O, R ⁷ O-P(-OR ⁸)=O C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₂ -C ₁₀ -Alkenyl, C ₃ -C ₁₀ -Cycloalkyl, C ₇ -C ₁₀ -Bicycloalkyl, C ₃ -C ₁₀ -Cycloalkenyl, C ₇ -C ₁₀ -Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;	10
R ⁵ bis R ⁸ Wasserstoff, C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₂ -C ₁₀ -Alkenyl, C ₃ -C ₁₀ -Cycloalkyl, C ₇ -C ₁₀ -Bicycloalkyl, C ₃ -C ₁₀ -Cycloalkenyl, C ₇ -C ₁₀ -Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, n 1 bis 3,	15
wobei die Variablen R ³ bis R ⁸ untereinander, jeweils zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, gemeinsam einen 5- oder 6-Ring bilden können, der gegebenenfalls weiter anelliert sein kann, als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.	20
Als Alkylreste R ¹ bis R ⁸ seien verzweigte oder unverzweigte C ₁ -C ₂₀ -Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl oder n-Eicosyl genannt.	25
Als Alkenylreste R ¹ bis R ⁸ seien verzweigte oder unverzweigte C ₂ -C ₁₀ -Alkenylketten, bevorzugt Vinyl, Propenyl, Iso- propenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 2-Methyl-1-but enyl, 2-Methyl-2-but enyl, 3-Methyl-1-but enyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 1-Heptenyl, 2-Heptenyl, 1-Octenyl oder 2-Octenyl genannt.	30
Als Cycloalkylreste seien für R ¹ bis R ⁸ bevorzugt verzweigte oder unverzweigte C ₃ -C ₁₀ -Cycloalkylketten wie Cyclo- propyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclopropyl, 1-Ethylcyclopropyl, 1-Propylcyclo- propyl, 1-Butylcyclopropyl, 1-pentylcyclopropyl, 1-Methyl-1-Butylcyclopropyl, 1,2-Dimethylcyclopropyl, 1-Methyl-2- Ethylcyclopropyl, Cyclooctyl, Cyclononyl oder Cyclodecyl genannt.	35
Als Cycloalkenylreste seien für R ¹ bis R ⁸ bevorzugt verzweigte oder unverzweigte, C ₃ -C ₁₀ -Cycloalkenylketten mit ei- ner oder mehreren Doppelbindungen wie Cyclopropenyl, Cyclobut enyl, Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl, Cyclohex- enyl, 1,3-Cyclohexadienyl, 1,4-Cyclohexadienyl, Cycloheptenyl, Cycloheptatrienyl, Cyclooctenyl, 1,5-Cyclooctadienyl, Cyclooctatetraenyl, Cyclononenyl oder Cyclodecyl genannt.	40
Die Cycloalkenyl- und Cycloalkylreste können ggf. mit einem oder mehreren, z. B. 1 bis 3 Resten wie Halogen z. B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, Nitro, Amino, C ₁ -C ₄ -Alkylamino, C ₁ -C ₄ -Dialkylamino, Hydroxy, C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₁ -C ₄ - Alkoxy oder anderen Resten substituiert sein oder 1 bis 3 Heteroatome wie Schwefel, Stickstoff, dessen freie Valenzen durch Wasserstoff oder C ₁ -C ₄ -Alkyl abgesättigt sein können oder Sauerstoff im Ring enthalten.	45
Als Bicycloalkyl- oder Bicycloalkenylreste seien für R ¹ bis R ⁸ gesättigte oder ungesättigte C ₇ -C ₁₀ bicyclische Ring- systeme, insbesondere bicyclische Terpene wie Pinan-, Pinen-, Bornan-, Campherderivate oder auch Adamantan ge- nannt.	50
Als Alkoxyreste für R ¹ und R ² kommen solche mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise mit 1 bis 8 C-Atomen in Be- tracht.	55
Beispielsweise sind zu nennen:	60
Methoxy- Isopropoxy- 1-Methylpropoxy- n-Pentoxy- 3-Methylbutoxy- 2,2-Dimethylpropoxy- 1-Methyl-1-ethylpropoxy- Octoxy- Ethoxy- n-Propoxy- n-Butoxy- 2-Methylpropoxy- 1,1-Dimethylpropoxy- Hexoxy- Heptoxy- 2-Ethylhexoxy-.	65

Alkoxy carbonylreste für R¹ und R² sind z. B. Ester, die die oben genannten Alkoxyreste oder Reste von höheren Al-
koholen z. B. mit bis zu 20 C-Atomen, wie iso-C₁₅-Alkohol, enthalten.

Als Mono- oder Dialkylaminoreste für R¹ und R² kommen solche in Betracht, die Alkylreste mit 1 bis 12 C-Atomen
enthalten, wie z. B. Methyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, 2-Methylpropyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, Hexyl-, Heptyl-, 2-Ethylhexyl-,
Isopropyl-, 1-Methylpropyl-, n-Pentyl-, 3-Methylbutyl-, 2,2-Dimethylpropyl-, 1-Methyl-1-ethylpropyl- und Octyl.

Unter Aryl sind aromatische Ringe oder Ringsysteme mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen im Ringsystem zu verstehen,
beispielsweise Phenyl oder Naphthyl, die ggf. mit einem oder mehreren Resten wie Halogen z. B. Fluor, Chlor oder
Brom, Cyano, Nitro, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder ande-

DE 197 55 649 A 1

ren Resten substituiert sein können. Bevorzugt sind ggf. substituiertes Phenyl, Methoxyphenyl und Naphthyl.

Heteroaryl-Reste sind vorteilhafterweise einfache oder kondensierte aromatische Ringsysteme mit einem oder mehreren heteroaromatischen 3- bis 7-gliedrigen Ringen. Als Heteroatome können ein oder mehrere Stickstoff-, Schwefel- und/oder Sauerstoffatome im Ring oder Ringsystem enthalten sein.

5 Hydrophile d. h. die Wasserlöslichkeit der Verbindungen der Formel I ermögliche Reste für R¹ und R² sind z. B. Carboxy- und Sulfoxylreste und insbesondere deren Salze mit beliebigen physiologisch verträglichen Kationen, wie die Alkalialze oder wie die Trialkylammoniumsalze, wie Tri-(hydroxylalkyl)-ammoniumsalze oder die 2-Methylpropan-1-ol-2-ammoniumsalze. Ferner kommen Ammonium-, insbesondere Alkylammoniumreste mit beliebigen physiologisch verträglichen Anionen in Betracht.

10 Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel I, in der R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkylamino, C₁-C₁₂-Dialkylamino, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

15 R³ Wasserstoff, COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Thienyl, gegebenenfalls substituiert;

15 R⁴ COOR⁶, COR⁶, CONR⁵R⁶, CN, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Thienyl, gegebenenfalls substituiert;

20 R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, gegebenenfalls substituiert,

20 n 1 bis 3

bedeutet.

Als C₁-C₁₂-Alkylreste seien für R¹ bis R⁶ besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 2-Ethylhexyl genannt.

25 Als Cycloalkylreste seien für R³ bis R⁶ besonders bevorzugt verzweigtes oder unverzweigtes Cyclopentyl und Cyclohexyl genannt.

Als Mono- oder Dialkylaminoreste kommen für R¹ und R² besonders bevorzugt Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, 2-Methylpropyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, 2-Ethylhexyl in Betracht.

30 Als Bicycloalkylreste seien für R³ bis R⁶ besonders bevorzugt Campherderivate genannt.

Die Substituenten R¹ und R² können jeweils in ortho, meta und/oder para Position am Aromaten gebunden sein. Im Falle von disubstituierten Aromaten (n = 2) können R¹ und R² in ortho/para oder meta/para Position vorliegen. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I mit n = 1, in denen R¹ gleich R² ist und beide Reste in der para-Position vorliegen.

35 Besonders bevorzugt ist weiterhin die Verwendung von Verbindungen der Formel I, in der R³ oder R⁴ nicht H, CN, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, sein darf, wenn R⁴ bzw. R³ COOR⁵ oder COOR⁶ bedeutet.

40 Ganz besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel I, in der R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

R³ Wasserstoff, COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl;

40 R⁴ COOR⁶, COR⁶, CONR⁵R⁶, CN, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, wobei R³ oder R⁴ nicht COOR⁵ oder COOR⁶ sein darf, wenn R⁴ CN bzw. R³ Wasserstoff oder CN ist;

45 R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, gegebenenfalls substituiert,

n 1 bis 3

45 bedeutet.

Weiterhin weisen Verbindungen der Formel I (n = 1) besondere photostabile Eigenschaften aus, bei denen die Substituenten R¹ bis R⁴ in der in Tabelle 1 genannten Kombination vorliegen:

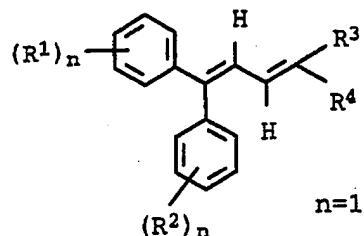
50

55

60

65

Tabelle 1



R^1	R^2	Position	R^3	R^4
H	H		H	COR^6
H	H		H	$CONR^5R^6$
H	H		H	CN
H	H		$COOR^5$	$COOR^6$
H	H		$COOR^5$	COR^6
H	H		COR^5	COR^6
H	H		$CONR^5R^6$	$COOR^6$
H	H		$CONR^5R^6$	COR^6
H	H		CN	$CONR^5R^6$
H	H		CN	COR^6
H	H		CN	$CONR^5R^6$
H	H		CN	CN
C_1-C_8 -Alkoxy	C_1-C_8 -Alkoxy	para	H	COR^6
C_1-C_8 -Alkoxy	C_1-C_8 -Alkoxy	ortho	H	COR^6
C_1-C_8 -Alkoxy	C_1-C_8 -Alkoxy	meta	H	COR^6
C_1-C_8 -Alkoxy	C_1-C_8 -Alkoxy	para	H	$CONR^5R^6$
C_1-C_8 -Alkoxy	C_1-C_8 -Alkoxy	ortho	H	$CONR^5R^6$
C_1-C_8 -Alkoxy	C_1-C_8 -Alkoxy	meta	H	$CONR^5R^6$
C_1-C_8 -Alkoxy	C_1-C_8 -Alkoxy	para	H	CN

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

R ¹	R ²	Position	R ³	R ⁴
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	ortho	H	CN
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	meta	H	CN
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	para	COOR ⁵	COOR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	ortho	COOR ⁵	COOR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	meta	COOR ⁵	COOR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	para	COOR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	ortho	COOR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	meta	COOR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	para	COR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	ortho	COR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	meta	COR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	para	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	ortho	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	meta	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	para	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	ortho	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	meta	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	para	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	ortho	CN	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	meta	CN	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	para	CN	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	ortho	CN	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	meta	CN	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	para	CN	CN
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	ortho	CN	CN
C ₁ -C ₈ -Alkoxy	C ₁ -C ₈ -Alkoxy	meta	CN	CN
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	para	H	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	ortho	H	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	meta	H	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	para	H	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	ortho	H	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	meta	H	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	para	H	CN
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	ortho	H	CN
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	meta	H	CN
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	para	COOR ⁵	COOR ⁶

R ¹	R ²	Position	R ³	R ⁴	
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	ortho	COOR ⁵	COOR ⁶	5
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	meta	COOR ⁵	COOR ⁶	10
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	para	COOR ⁵	COR ⁶	15
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	ortho	COOR ⁵	COR ⁶	20
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	meta	COOR ⁵	COR ⁶	25
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	para	COR ⁵	COR ⁶	30
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	ortho	COR ⁵	COR ⁶	35
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	meta	COR ⁵	COR ⁶	40
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	para	COR ⁵	CONR ⁵ R ⁶	45
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	ortho	COR ⁵	CONR ⁵ R ⁶	50
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	meta	COR ⁵	CONR ⁵ R ⁶	55
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	para	COR ⁵	CN	60
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	ortho	COR ⁵	COR ⁶	65
C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	C ₁ -C ₁₂ -Alkyl	meta	COR ⁵	COR ⁶	
Carboxylat	Carboxylat	para	H	COR ⁶	
Carboxylat	Carboxylat	ortho	H	COR ⁶	
Carboxylat	Carboxylat	meta	H	COR ⁶	
Carboxylat	Carboxylat	para	H	CONR ⁵ R ⁶	
Carboxylat	Carboxylat	ortho	H	CONR ⁵ R ⁶	
Carboxylat	Carboxylat	meta	H	CONR ⁵ R ⁶	
Carboxylat	Carboxylat	para	H	CN	
Carboxylat	Carboxylat	ortho	H	CN	
Carboxylat	Carboxylat	meta	H	CN	
Carboxylat	Carboxylat	para	COOR ⁵	COOR ⁶	
Carboxylat	Carboxylat	ortho	COOR ⁵	COOR ⁶	
Carboxylat	Carboxylat	meta	COOR ⁵	COOR ⁶	
Carboxylat	Carboxylat	para	COOR ⁵	COR ⁶	

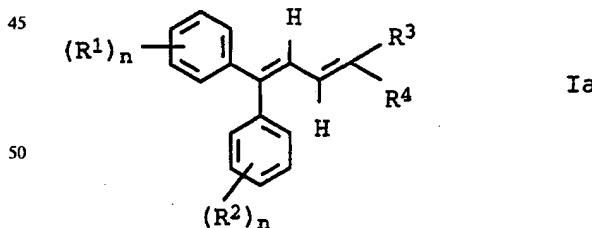
R ¹	R ²	Position	R ³	R ⁴	
5	Carboxylat	Carboxylat	ortho	COOR ⁵	COR ⁶
Carboxylat	Carboxylat	meta	COOR ⁵	COR ⁶	
Carboxylat	Carboxylat	para	COR ⁵	COR ⁶	
10	Carboxylat	Carboxylat	ortho	COR ⁵	COR ⁶
Carboxylat	Carboxylat	meta	COR ⁵	COR ⁶	
Carboxylat	Carboxylat	para	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶	
15	Carboxylat	Carboxylat	ortho	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
Carboxylat	Carboxylat	meta	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶	
Carboxylat	Carboxylat	para	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶	
20	Carboxylat	Carboxylat	ortho	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
Carboxylat	Carboxylat	meta	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶	
Carboxylat	Carboxylat	para	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶	
25	Carboxylat	Carboxylat	ortho	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
Carboxylat	Carboxylat	meta	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶	
Carboxylat	Carboxylat	para	CN	COR ⁶	
30	Carboxylat	Carboxylat	ortho	CN	COR ⁶
Carboxylat	Carboxylat	meta	CN	COR ⁶	
Carboxylat	Carboxylat	para	CN	CONR ⁵ R ⁶	
35	Carboxylat	Carboxylat	ortho	CN	CONR ⁵ R ⁶
Carboxylat	Carboxylat	meta	CN	CONR ⁵ R ⁶	
Carboxylat	Carboxylat	para	CN	CN	
40	Carboxylat	Carboxylat	ortho	CN	CN
Carboxylat	Carboxylat	meta	CN	CN	
Sulfonat	Sulfonat	para	H	COR ⁶	
45	Sulfonat	Sulfonat	ortho	H	COR ⁶
Sulfonat	Sulfonat	meta	H	COR ⁶	
Sulfonat	Sulfonat	para	H	CONR ⁵ R ⁶	
50	Sulfonat	Sulfonat	ortho	H	CONR ⁵ R ⁶
Sulfonat	Sulfonat	meta	H	CONR ⁵ R ⁶	
Sulfonat	Sulfonat	para	H	CN	
Sulfonat	Sulfonat	ortho	H	CN	
55	Sulfonat	Sulfonat	meta	H	CN
Sulfonat	Sulfonat	para	COOR ⁵	COOR ⁶	
Sulfonat	Sulfonat	ortho	COOR ⁵	COOR ⁶	
Sulfonat	Sulfonat	meta	COOR ⁵	COOR ⁶	
60	Sulfonat	Sulfonat	para	COOR ⁵	COR ⁶
Sulfonat	Sulfonat	ortho	COOR ⁵	COR ⁶	
Sulfonat	Sulfonat	meta	COOR ⁵	COR ⁶	
65	Sulfonat	Sulfonat	para	COR ⁵	COR ⁶

R ¹	R ²	Position	R ³	R ⁴	
Sulfonat	Sulfonat	ortho	COR ⁵	COR ⁶	5
Sulfonat	Sulfonat	meta	COR ⁵	COR ⁶	10
Sulfonat	Sulfonat	para	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶	15
Sulfonat	Sulfonat	ortho	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶	20
Sulfonat	Sulfonat	meta	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶	25
Sulfonat	Sulfonat	para	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶	30
Sulfonat	Sulfonat	ortho	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶	35
Sulfonat	Sulfonat	meta	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶	40
Sulfonat	Sulfonat	para	CN	COR ⁶	45
Sulfonat	Sulfonat	ortho	CN	COR ⁶	50
Sulfonat	Sulfonat	meta	CN	COR ⁶	55
Sulfonat	Sulfonat	para	CN	CN	60
Sulfonat	Sulfonat	ortho	CN	CN	65
Sulfonat	Sulfonat	meta	CN	CN	
Ammonium	Ammonium	para	H	COR ⁶	
Ammonium	Ammonium	ortho	H	COR ⁶	
Ammonium	Ammonium	meta	H	COR ⁶	
Ammonium	Ammonium	para	H	CONR ⁵ R ⁶	
Ammonium	Ammonium	ortho	H	CONR ⁵ R ⁶	
Ammonium	Ammonium	meta	H	CONR ⁵ R ⁶	
Ammonium	Ammonium	para	H	CN	
Ammonium	Ammonium	ortho	H	CN	
Ammonium	Ammonium	meta	H	CN	
Ammonium	Ammonium	para	COOR ⁵	COOR ⁶	
Ammonium	Ammonium	ortho	COOR ⁵	COOR ⁶	
Ammonium	Ammonium	meta	COOR ⁵	COOR ⁶	
Ammonium	Ammonium	para	COOR ⁵	COR ⁶	
Ammonium	Ammonium	ortho	COOR ⁵	COR ⁶	
Ammonium	Ammonium	meta	COOR ⁵	COR ⁶	
Ammonium	Ammonium	para	COR ⁵	COR ⁶	
Ammonium	Ammonium	ortho	COR ⁵	COR ⁶	
Ammonium	Ammonium	meta	COR ⁵	COR ⁶	
Ammonium	Ammonium	para	COR ⁵	COR ⁶	

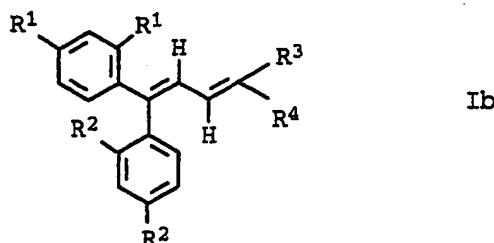
	R ¹	R ²	Position	R ³	R ⁴
5	Ammonium	Ammonium	ortho	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
	Ammonium	Ammonium	meta	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
	Ammonium	Ammonium	para	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
10	Ammonium	Ammonium	ortho	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
	Ammonium	Ammonium	meta	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
	Ammonium	Ammonium	para	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
15	Ammonium	Ammonium	ortho	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
	Ammonium	Ammonium	meta	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
	Ammonium	Ammonium	para	CN	COR ⁶
20	Ammonium	Ammonium	ortho	CN	COR ⁶
	Ammonium	Ammonium	meta	CN	COR ⁶
	Ammonium	Ammonium	para	CN	CONR ⁵ R ⁶
25	Ammonium	Ammonium	ortho	CN	CONR ⁵ R ⁶
	Ammonium	Ammonium	meta	CN	CONR ⁵ R ⁶
	Ammonium	Ammonium	para	CN	CN
30	Ammonium	Ammonium	ortho	CN	CN
	Ammonium	Ammonium	meta	CN	CN

Ebenfalls ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung solcher Verbindungen der Formel I, in der R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten; R³ COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶; R⁴ COOR⁶, COR⁶, CONR⁵R⁶; R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, gegebenenfalls substituiert, n 1 bis 3 bedeutet, da diese Verbindungen besonders photostabil und gleichzeitig farblos sind.

Die Erfindung betrifft auch 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ia,



55 in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben: R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxykarbonyl, C₁-C₁₂-Alkylamino, C₁-C₁₂-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten; R³ COOR⁵, CONR⁵R⁶; R⁴ COOR⁶, CONR⁵R⁶; R⁵ und R⁶ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert; 60 n 1 bis 3, wobei R³ und R⁴ nicht COOCH₃ sein dürfen, wenn R¹ und R² Wasserstoff bedeuten. Bevorzugt sind 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ib,



5

10

in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxy carbonyl;

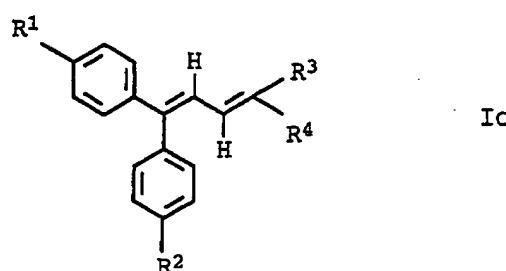
R³ COOR⁵, CONR⁵R⁶;

R⁴ COOR⁶, CONR⁵R⁶;

R⁵ und R⁶ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

wobei R³ und R⁴ nicht COOCH₃ sein darf, wenn R¹ und R² Wasserstoff bedeuten.

Besonders bevorzugt sind 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ic,



15

20

25

30

in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxy carbonyl;

35

R³ COOR⁵, CONR⁵R⁶;

R⁴ COOR⁶, CONR⁵R⁶;

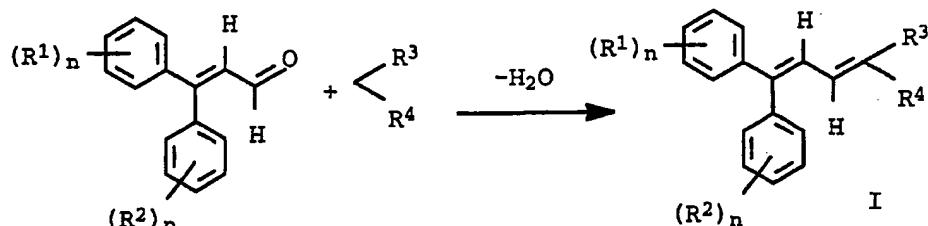
R⁵ und R⁶ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

wobei R³ und R⁴ nicht COOCH₃ sein darf, wenn R¹ und R² Wasserstoff bedeuten.

40

Die genauere Definition der Substituenten R¹ bis R⁶ der Verbindungen Ia bis Ic entspricht der bereits eingangs für die Verbindung I erfolgten Beschreibung.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel I können nach der Gleichung



45

50

durch Kondensation hergestellt werden, wobei R¹ bis R⁴ die im Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

55

Die oben genannte Kondensation kann sowohl basen- als auch säurekatalysiert erfolgen. Geeignete Katalysatoren sind:

tertiäre Amine, wie z. B. Pyridin, Morphinol, Triethylamin, Triethanolamin;

sekundäre Amine, wie z. B. Piperidin, Dimethylamin, Diethylamin;

NH₃, NaNH₂, KNH₂, NH₄OAc;

60

basisches Aluminiumoxid, basischer Ionenaustauscher;

Na₂CO₃, K₂CO₃;

saure Katalysatoren, wie z. B. Eisessig, Ameisensäure, Propionsäure;

HCl, H₂SO₄, HNO₃;

saurer Ionenaustauscher.

65

Die Menge der Katalysatoren beträgt im allgemeinen 0.1 bis 50 mol-%, bevorzugt 0.5 bis 20 mol-%, der Menge des eingesetzten Aldehyds.

Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 20 bis 150°C, besonders 30 bis 100°C, besonders bevorzugt 40 bis

DE 197 55 649 A 1

80°C. Besondere Bedingungen bezüglich des Druckes sind nicht erforderlich; im allgemeinen nimmt man die Umsetzung bei Atmosphärendruck vor.

Als Lösungsmittel können Alkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol oder Isopropanol; Aromaten, wie z. B. Toluol oder Xylo; Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Heptan oder Hexan; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Chloroform oder Dichlormethan; Miglyol, Tetrahydrofuran eingesetzt werden. Die Reaktion kann aber auch ohne Lösungsmittel durchgeführt werden.

Beispielsweise ergibt die Umsetzung von β -Phenylzimtaldehyd mit Malonsäurediethylester in Gegenwart von Piperidin als Katalysator die Verbindung 1 in Tab. 2.

Es ist auch möglich, ausgehend von Methyl- oder Ethylestern, wie z. B. Verbindung 1 in Tabelle 2, längerkettige Ester durch Umesterungsreaktionen in Gegenwart eines basischen Katalysators herzustellen.

Für die Umesterung geeignete Katalysatoren sind:

basische Alkali- und Erdalkalisalze, bevorzugt solche, die weder in den Edukten noch in den Produkten löslich sind und sich nach Reaktionsende leicht abtrennen lassen, besonders bevorzugt: Natrium-, Kalium- oder Calciumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat;

15 Erdalkalioxide, bevorzugt Calcium- oder Magnesiumoxid und basische Zeolithe.

Die Menge der Katalysatoren beträgt im allgemeinen 1 bis 80 mol-%, bevorzugt 5 bis 50 mol-%, der Menge des eingesetzten Esters.

Die Menge an eingesetzten Alkohol muß mindestens äquimolar sein zur eingesetzten Menge an Ausgangsester, beispielsweise Verbindung 1 in Tabelle 2. Bevorzugt werden Mengen von 200 bis 500 mol-% des Alkohols verwendet.

20 Die Entfernung des gebildeten Methanols oder Ethanols erfolgt destillativ.

Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 50 bis 250°C, besonders 60 bis 150°C. Besondere Bedingungen bezüglich des Druckes sind nicht erforderlich; im allgemeinen nimmt man die Umsetzung bei Atmosphärendruck vor.

Als Lösungsmittel können inerte, höher siedende Verbindungen wie Xylole, aber auch Toluol oder Gemische der eingesetzten Alkohole mit flüssigen, kurzkettigen Alkanen wie Hexan und Heptan, eingesetzt werden. Bevorzugt arbeitet man lösungsmittelfrei in dem eingesetzten Alkohol.

Die Umesterung kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Bei der kontinuierlichen Fahrweise leitet man die Reaktionspartner vorzugsweise über ein Festbett aus einer unlöslichen Base.

Für den Fall, daß $R^3 \neq R^4$, können die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I prinzipiell in ihren verschiedenen geometrischen Isomeren, d. h. mit einem Z,Z; Z,E; E,Z und/oder E,E-konfigurierten Diensystem, vorliegen. Bevorzugt als kosmetische Lichtschutzmittel sind die all-E- und/oder all-Z-Isomeren, ganz besonders bevorzugt sind die all-E-Isomeren.

Ist $R^3 = R^4$, so kann die C-C Doppelbindung zwischen C-3 und C-4 (in Nachbarstellung zum Diarylsystem) in der E- und/oder Z-Konfiguration, bevorzugt in der Z-Konfiguration vorliegen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen, die 0,1 bis 35 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge der kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitung, eine oder mehrere der Verbindungen der Formel I zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-A- und UV-B-Bereich absorbierenden Verbindungen als Lichtschutzmittel enthalten, wobei die Verbindungen der Formel I in der Regel in geringerer Menge als die UV-B-absorbierenden Verbindungen eingesetzt werden.

40 Die Lichtschutzmittel enthaltenden kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen sind in der Regel auf der Basis eines Trägers, der mindestens eine Ölphase enthält. Es sind aber auch Zubereitungen allein auf wäßriger Basis bei Verwendung von Verbindungen mit hydrophilen Substituenten möglich. Demgemäß kommen Öle, Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, Cremes und Pasten, Lippenschutzstiftmassen oder fettfreie Gele in Betracht.

Solche Sonnenschutzpräparate können demgemäß in flüssiger, pastöser oder fester Form vorliegen, beispielsweise als 45 Wasser-in-Öl-Cremes, Öl- in-Wasser-Cremes und -Lotionen, Aerosol-Schaumcremes, Gele, Öle, Fettstifte, Puder, Sprays oder alkoholisch-wäßrige Lotionen.

Übliche Ölkomponenten in der Kosmetik sind beispielsweise Paraffinöl, Glycerylstearat, Isopropylmyristat, Diisopropyladipat, 2-Ethylhexansäurecetylstearylester, hydriertes Polyisobuten, Vaseline, Caprylsäure/Caprinsäure-Triglyceridei mikrokristallines Wachs, Lanolin und Stearinsäure.

50 Übliche kosmetische Hilfsstoffe, die als Zusätze in Betracht kommen können, sind z. B. Co-Emulgatoren, Fette und Wachse, Stabilisatoren, Verdickungsmittel, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Duftstoffe, Perlglanzmittel, Konservierungsmittel, Pigmente, Elektrolyte (z. B. Magnesiumsulfat) und pH-Regulatoren. Als Co-Emulgatoren kommen vorzugsweise bekannte W/O- und daneben auch O/W-Emulgatoren wie etwa Polyglycerinester, Sorbitanester oder teilveresterte Glyceride in Betracht. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride; als Wachse sind u. a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachs gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen zu nennen. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z. B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner Fettalkohole, Monoglyceride und Fettsäuren, Polycrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte, Eiweißhydrolylate und Vitaminkomplexe zu verstehen. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Hydrocolloide wie Chitosan, mikrokristallines Chitosan oder quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurerreihe, quaternäre Cellulose-Derivate und ähnliche Verbindungen. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Formaldehydlösung, p-Hydroxybenzoat oder Sorbinsäure. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie

65 Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuren und Fettsäuremonoglycolester in Betracht. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, veröffentlicht im Verlag Chemie, Weinheim, 1984, zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentration von

DE 197 55 649 A 1

0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 80, vorzugsweise 6 bis 40 Gew.-% und der nicht wäßrige Anteil ("Aktivsubstanz") 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – betragen. Die Herstellung der Mittel kann in an sich bekannter Weise, d. h. beispielsweise durch Heiß-, Kalt-, Heiß-Heiß/Kalt- bzw. PIT-Emulgierung erfolgen. Hierbei handelt es sich um ein rein mechanisches Verfahren, eine chemische Reaktion findet nicht statt.

Schließlich können weitere an sich bekannte im UV-Bereich absorberenden Substanzen mitverwendet werden, sofern sie im Gesamtsystem der erfundungsgemäß zu verwendenden Kombination aus UV-Filters stabil sind.

Der größte Teil der Lichtschutzmittel in den zum Schutz der menschlichen Epidermis dienenden kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen besteht aus Verbindungen, die UV-Licht im UV-B-Bereich absorbieren, d. h. im Bereich von 280 bis 320 nm. Beispielsweise beträgt der Anteil der erfundungsgemäß zu verwendenden UV-A-Absorber 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge von UV-B und UV-A absorbierenden Substanzen.

Als UV-Filtersubstanzen, die in Kombination mit den erfundungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel I angewandt werden, kommen beliebige UV-A- und UV-B-Filtersubstanzen in Betracht.

Beispielsweise sind zu nennen:

Nr.	Stoff	CAS-Nr. (=Säure)
1	4-Aminobenzoësäure	150-13-0
2	3-(4'Trimethylammonium)-benzylidenbornan-2-on-methylsulfat	52793-97-2
3	3,3,5-Trimethyl-cyclohexyl-salicylat (Homosalatum)	118-56-9
4	2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Oxybenzonum)	131-57-7
5	2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und ihre Kalium-, Natrium- u. Triethanolaminsalze	27503-81-7
6	3,3'-(1,4-Phenylendimethin)-bis(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-methansulfonsäure) und ihre Salze	90457-82-2
7	4-Bis(polyethoxy)amino-benzoësäurepolyethoxy-ethylester	113010-52-9
8	4-Dimethylamino-benzoësäure-2-ethylhexylester	21245-02-3
9	Salicylsäure-2-ethylhexylester	118-60-5
10	4-Methoxy-zimtsäure-2-isoamylester	7/6/7-10-2
11	4-Methoxy-zimtsäure-2-ethylhexylester	5466-77-3
12	2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon-5-sulfon-(Sulisobzonum) und das Natriumsalz	4065-45-6

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Nr.	Stoff	CAS-Nr. (=Säure)
5	13 3-(4'-Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und Salze	58030-58-6
	14 3-(4'-Methyl)benzyliden-bornan-2-on	36861-47-9
	15 3-Benzylidenbornan-2-on	16087-24-8
10	16 1-(4'-Isopropylphenyl)-3-phenylpropan-1,3-dion	63260-25-9
	17 4-Isopropylbenzylsalicylat	94134-93-7
	18 2,4,6-Trianilin-(o-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin	88122-99-0
15	19 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und ihr Ethylester	104-98-3*
	20 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäureethylester	5232-99-5
20	21 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester	6197-30-4
	22 Menthyl-o-aminobenzoate oder: 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-2-aminobenzoate	134-09-8
25	23 Glyceryl p-aminobenzoat oder: 4-Aminobenzoesäure-1-glyceryl-ester	136-44-7
	24 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon (Dioxybenzone)	131-53-3
30	25 2-Hydroxy-4-methoxy-4-methylbenzophenon (Mexon)	1641-17-4
	26 Triethanolamin Salicylat	2174-16-5
35	27 Dimethoxyphenylglyoxalsäure oder: 3,4-dimethoxy-phenyl-glyoxal-saures Natrium	
	28 3-(4'Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und seine Salze	56039-58-8
40	29 4-tert.-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan	70356-09-1
	30 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon	131-55-5

Schließlich sind auch mikrobielle Pigmente wie Titandioxid und Zinkoxid zu nennen.

45 Zum Schutz menschlicher Haare vor UV-Strahlen können die erfindungsgemäßen Lichtschutzmittel der Formel I in Shampoos, Lotionen, Gelen, Haarsprays, Aerosol-Schaumcremes oder Emulsionen in Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 7 Gew.-% eingearbeitet werden. Die jeweiligen Formulierungen können dabei u. a. zum Waschen, Färben sowie zum Frisieren der Haare verwendet werden.

50 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen zeichnen sich in der Regel durch ein besonders hohes Absorptionsvermögen im Bereich der UV-A-Strahlung mit scharfer Bandenstruktur aus. Weiterhin sind sie gut in kosmetischen Ölen löslich und lassen sich leicht in kosmetische Formulierungen einarbeiten. Die mit den Verbindungen I hergestellten Emulsionen zeichnen sich besonders durch ihre hohe Stabilität, die Verbindungen I selber durch ihre hohe Photostabilität aus, und die mit I hergestellten Zubereitungen durch ihr angenehmes Hautgefühl aus.

55 Die UV-Filterwirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I kann auch zur Stabilisierung von Wirk- und Hilfsstoffen in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen ausgenutzt werden.

Gegenstand der Erfahrung sind auch die Verbindungen der Formel I zur Verwendung als Medikament sowie pharmazeutische Mittel zur vorbeugenden Behandlung von Entzündungen und Allergien der Haut sowie zur Verhütung bestimmter Hautkrebsarten, welche eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel I als Wirkstoff enthalten.

60 Das erfindungsgemäße pharmazeutische Mittel kann oral oder topisch verabreicht werden. Für die orale Verabreichung liegt das pharmazeutische Mittel in Form von u. a. Pastillen, Gelatinekapseln, Dragees, als Sirup, Lösung, Emulsion oder Suspension vor. Die topische Anwendung der pharmazeutischen Mittel erfolgt beispielsweise als Salbe, Creme, Gel, Spray, Lösung oder Lotion.

DE 197 55 649 A 1

Beispiele

I. Herstellung

Beispiel 1

5

Herstellvorschrift für die Verbindung der Nr. 1 der Tabelle 2

0.1 mol β -Phenylzimtaldehyd und 0.1 mol Malonsäurediethylester wurden in 100 ml Ethanol gelöst, mit je 1 ml Piperidin und Eisessig versetzt und 5 h auf Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit Wasser verdünnt und auf 0°C abgekühlt, wobei das Endprodukt auskristallisierte. Nach Abfiltrieren der Kristalle und Trocknung erhielt man 33 g (90% d. Th.) der Verbindung 1 der Tabelle 2 als farblose Kristalle. Reinheit: > 99% (GC).

Die Herstellung der Verbindungen 2 und 3 sowie 8 bis 15 der Tabelle 2 erfolgt analog Beispiel 1.

Die Verbindungen 18 bis 20 wurden analog Beispiel 1 durch Umsetzung von Malonsäurediethylester mit den entsprechenden Methyl-, tert. Butyl- oder Methoxy-substituierten β -Phenylzimtaldehyden hergestellt.

10

15

Beispiel 2

20

Die Verbindungen 4 bis 7 der Tabelle 2 wurden durch Umestern der Verbindung aus Beispiel 1 mit den entsprechenden Alkoholen in Gegenwart von Natriumcarbonat als Katalysator hergestellt. Das freiwerdende Ethanol wurde abdestilliert und die als Öl anfallenden Wertprodukte 4 bis 7 durch Destillation aufgereinigt.

Beispiel 3

25

Herstellvorschrift für die Verbindung der Nr. 17 der Tabelle 2

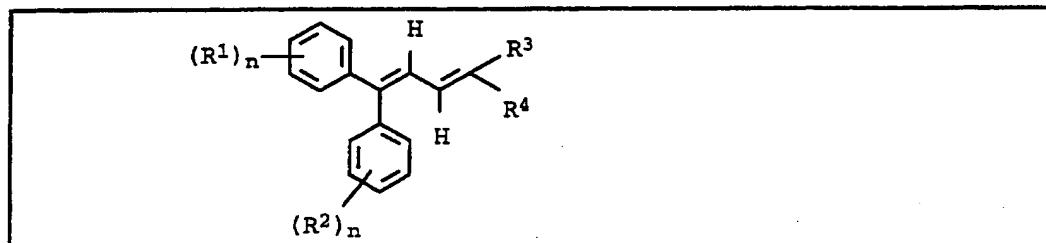
0.1 mol Campher in 40 ml Xylool werden mit 0.1 mol KOH versetzt und auf Rückfluß erhitzt. Anschließend wird über 6 h langsam eine Lösung von 0.105 mol β -Phenylzimtaldehyd in Xylool zugetropft. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Wasser versetzt, die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Solvens wird der ölige Rückstand aus Methanol/Wasser kristallisiert. Man erhält 22 g (64%) farblose Kristalle der Verbindung 17 der Tabelle 2. Reinheit 99% (HPLC, Isomeren-Gemisch).

30

Die Herstellung der Verbindung 16 der Tabelle 2 erfolgt durch Umsetzung von β -Phenylzimtaldehyd mit Pinakolon analog Beispiel 2.

35

Tabelle 2



Nr.	$\begin{array}{c} R^3 \\ \\ R^4 \end{array}$	R ¹	R ²	n	λ_{\max} (nm)	E^1_1
1)		H	H	1	334	802
2)		H	H	1	334	775
3)		H	H	1	334	684
4)		H	H	1	334	681

40

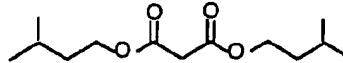
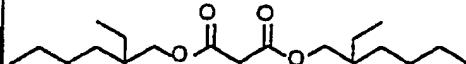
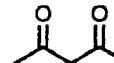
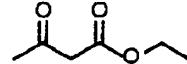
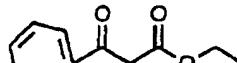
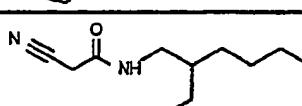
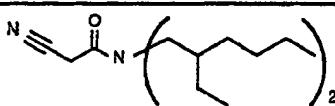
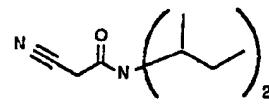
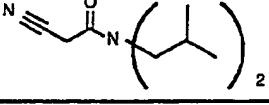
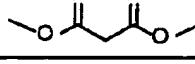
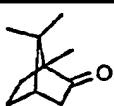
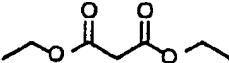
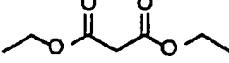
45

50

55

60

65

Nr.		R ¹	R ²	n	λ _{max} (nm)	E ^{1,1}
5)		H	H	1	333	655
6)		H	H	1	334	602
7)		H	H	1	334	580
8)		H	H	1	344	977
9)		H	H	1	342	806
10)		H	H	1	336	693
11)		H	H	1	350	806
12)		H	H	1	342	525
13)		H	H	1	340	776
14)		H	H	1	338	802
15)		H	H	1	332	814
16)		H	H	1	334	960
17)		H	H	1	338	901
18)		1)	1)	1	364	672
19)		2)	2)	1	346	643
20)		3)	3)	2	338	699

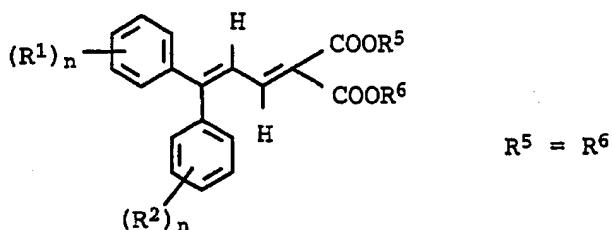
65

1) R¹ = R² = Methoxy (in para-Stellung substituiert)2) R¹ = R² = tert. Butyl (in para-Stellung substituiert)3) R¹ = R² = Methyl (in ortho- und para-Stellung substituiert)

DE 197 55 649 A 1

Analog oder wie im allgemeinen Teil beschrieben lassen sich die Verbindungen in den Tabellen 3 und 4 herstellen.

Tabelle 3



Nr.	$\text{R}^5 = \text{R}^6$	R^1	R^2	n	Posi-tion
1)	n-Propyl	H	H	1	-
2)	2,2-Dimethylpropyl	H	H	1	-
3)	n-Pentyl	H	H	1	-
4)	3-Methylbutyl	H	H	1	-
5)	2-Methylbutyl	H	H	1	-
6)	1-Methylbutyl	H	H	1	-
7)	n-Heptyl	H	H	1	-
8)	n-Octyl	H	H	1	-
9)	Methyl	Methyl	Methyl	1	para
10)	Ethyl	Methyl	Methyl	1	para
11)	n-Propyl	Methyl	Methyl	1	para
12)	iso-Propyl	Methyl	Methyl	1	para
13)	n-Butyl	Methyl	Methyl	1	para
14)	2-Methylpropyl	Methyl	Methyl	1	para
15)	1-Methylpropyl	Methyl	Methyl	1	para
16)	2,2-Dimethylpropyl	Methyl	Methyl	1	para
17)	n-Pentyl	Methyl	Methyl	1	para

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Posi-tion
18)	3-Methylbutyl	Methyl	Methyl	1	para
19)	2-Methylbutyl	Methyl	Methyl	1	para
20)	1-Methylbutyl	Methyl	Methyl	1	para
21)	n-Hexyl	Methyl	Methyl	1	para
22)	n-Heptyl	Methyl	Methyl	1	para
23)	n-Octyl	Methyl	Methyl	1	para
24)	2-Ethylhexyl	Methyl	Methyl	1	para
25)	Methyl	Ethyl	Ethyl	1	para
26)	Ethyl	Ethyl	Ethyl	1	para
27)	n-Propyl	Ethyl	Ethyl	1	para
28)	iso-Propyl	Ethyl	Ethyl	1	para
29)	n-Butyl	Ethyl	Ethyl	1	para
30)	2-Methylpropyl	Ethyl	Ethyl	1	para
31)	1-Methylpropyl	Ethyl	Ethyl	1	para
32)	2,2-Dimethylpropyl	Ethyl	Ethyl	1	para
33)	n-Pentyl	Ethyl	Ethyl	1	para
34)	3-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	1	para
35)	2-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	1	para
36)	1-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	1	para
37)	n-Hexyl	Ethyl	Ethyl	1	para
38)	n-Heptyl	Ethyl	Ethyl	1	para
39)	n-Octyl	Ethyl	Ethyl	1	para
40)	2-Ethylhexyl	Ethyl	Ethyl	1	para
41)	Methyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
42)	Ethyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
43)	n-Propyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
44)	iso-Propyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
45)	n-Butyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
46)	2-Methylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
47)	1-Methylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
48)	2,2-Dimethylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
49)	n-Pentyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
50)	3-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
51)	2-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
52)	1-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
53)	n-Hexyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
54)	n-Heptyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
55)	n-Octyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
56)	2-Ethylhexyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
57)	Methyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
58)	Ethyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
59)	n-Propyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
60)	iso-Propyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
61)	n-Butyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
62)	2-Methylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
63)	1-Methylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
64)	2,2-Dimethylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
65)	n-Pentyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
66)	3-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
67)	2-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
68)	1-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
69)	n-Hexyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
70)	n-Heptyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
71)	n-Octyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
72)	2-Ethylhexyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
73)	Methyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
74)	Ethyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
75)	n-Propyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
76)	iso-Propyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
77)	n-Butyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
78)	2-Methylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
79)	1-Methylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
80)	2,2-Dimethylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
81)	n-Pentyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
82)	3-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
83)	2-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
84)	1-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
85)	n-Hexyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
86)	n-Heptyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
87)	n-Octyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
88)	2-Ethylhexyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
89)	Methyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
90)	Ethyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
91)	n-Propyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
92)	iso-Propyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
93)	n-Butyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
94)	2-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
95)	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
96)	2,2-Dimethylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
97)	n-Pentyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
98)	3-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
99)	2-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
100)	1-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
101)	n-Hexyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
102)	n-Heptyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
103)	n-Octyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
104)	2-Ethylhexyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
105)	Methyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
106)	Ethyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
107)	n-Propyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
108)	iso-Propyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
109)	n-Butyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
110)	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
111)	1-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
112)	2,2-Dimethylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
113)	n-Pentyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
114)	3-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
115)	2-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
116)	1-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
117)	n-Hexyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
118)	n-Heptyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
119)	n-Octyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
120)	2-Ethylhexyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
121)	Methyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
122)	Ethyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
123)	n-Propyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
124)	iso-Propyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
125)	n-Butyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
126)	2-Methylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
127)	1-Methylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
128)	2,2-Dimethylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
129)	n-Pentyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
130)	3-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
131)	2-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Posi-tion
132)	1-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
133)	n-Hexyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
134)	n-Heptyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
135)	n-Octyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
136)	2-Ethylhexyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
137)	Methyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
138)	Ethyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
139)	n-Propyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
140)	iso-Propyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
141)	n-Butyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
142)	2-Methylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
143)	1-Methylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
144)	2,2-Dimethylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
145)	n-Pentyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
146)	3-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
147)	2-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
148)	1-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
149)	n-Hexyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
150)	n-Heptyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
151)	n-Octyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
152)	2-Ethylhexyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
153)	Methyl	Methoxy	Methoxy	1	para
154)	Ethyl	Methoxy	Methoxy	1	para
155)	n-Propyl	Methoxy	Methoxy	1	para
156)	iso-Propyl	Methoxy	Methoxy	1	para
157)	n-Butyl	Methoxy	Methoxy	1	para
158)	2-Methylpropyl	Methoxy	Methoxy	1	para
159)	1-Methylpropyl	Methoxy	Methoxy	1	para
160)	2,2-Dimethylpropyl	Methoxy	Methoxy	1	para
161)	n-Pentyl	Methoxy	Methoxy	1	para
162)	3-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	1	para
163)	2-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	1	para
164)	1-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	1	para
165)	n-Hexyl	Methoxy	Methoxy	1	para
166)	n-Heptyl	Methoxy	Methoxy	1	para
167)	n-Octyl	Methoxy	Methoxy	1	para
168)	2-Ethylhexyl	Methoxy	Methoxy	1	para
169)	Methyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
5	170) Ethyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
10	171) n-Propyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
15	172) iso-Propyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
20	173) n-Butyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
25	174) 2-Methylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
30	175) 1-Methylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
35	176) 2,2-Dimethylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
40	177) n-Pentyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
45	178) 3-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
50	179) 2-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
55	180) 1-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
60	181) n-Hexyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
65	182) n-Heptyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
120	183) n-Octyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
130	184) 2-Ethylhexyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
140	185) Methyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
150	186) n-Propyl	Methyl	Methyl	2	-
160	187) iso-Propyl	Methyl	Methyl	2	-
170	188) n-Butyl	Methyl	Methyl	2	-
180	189) 2-Methylpropyl	Methyl	Methyl	2	-
190	190) 1-Methylpropyl	Methyl	Methyl	2	-
200	191) 2,2-Dimethylpropyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
210	192) n-Pentyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
220	193) 3-Methylbutyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
230	194) 2-Methylbutyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
240	195) 1-Methylbutyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
250	196) n-Hexyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
260	197) n-Heptyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
270	198) n-Octyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
280	199) 2-Ethylhexyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
290	200) Methyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
300	201) Ethyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
310	202) n-Propyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
320	203) iso-Propyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
330	204) n-Butyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
340	205) 2-Methylpropyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
350	206) 1-Methylpropyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
360	207) 2,2-Dimethylpropyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Posi-tion
208)	n-Pentyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
209)	3-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
210)	2-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
211)	1-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
212)	n-Hexyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
213)	n-Heptyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
214)	n-Octyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
215)	2-Ethylhexyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
216)	Methyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
217)	Ethyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
218)	n-Propyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
219)	iso-Propyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
220)	n-Butyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
221)	2-Methylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
222)	1-Methylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
223)	2,2-Dimethylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
224)	n-Pentyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
225)	3-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
226)	2-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
227)	1-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
228)	n-Hexyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
229)	n-Heptyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
230)	n-Octyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
231)	2-Ethylhexyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
232)	Methyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
233)	Ethyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
234)	n-Propyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
235)	iso-Propyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
236)	n-Butyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
237)	2-Methylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
238)	1-Methylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
239)	2,2-Dimethylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
240)	n-Pentyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
241)	3-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
242)	2-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
243)	1-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
244)	n-Hexyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
245)	n-Heptyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)

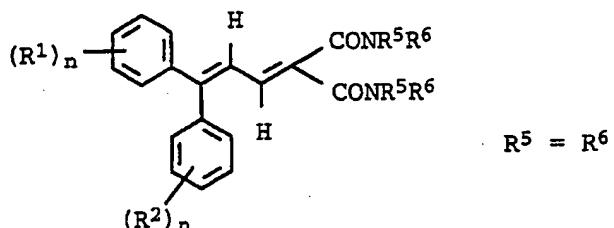
Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
246)	n-Octyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
247)	2-Ethylhexyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
248)	Methyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
249)	Ethyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
250)	n-Propyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
251)	iso-Propyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
252)	n-Butyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
253)	2-Methylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
254)	1-Methylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
255)	2,2-Dimethylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
256)	n-Pentyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
257)	3-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
258)	2-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
259)	1-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
260)	n-Hexyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
261)	n-Heptyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
262)	n-Octyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
263)	2-Ethylhexyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
264)	Methyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
265)	Ethyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
266)	n-Propyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
267)	iso-Propyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
268)	n-Butyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
269)	2-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
270)	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
271)	2,2-Dimethylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
272)	n-Pentyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
273)	3-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
274)	2-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
275)	1-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
276)	n-Hexyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
277)	n-Heptyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
278)	n-Octyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
279)	2-Ethylhexyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
280)	Methyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
281)	Ethyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
282)	n-Propyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
283)	iso-Propyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
284)	n-Butyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
285)	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
286)	1-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
287)	2,2-Dimethylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
288)	n-Pentyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
289)	3-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
290)	2-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
291)	1-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
292)	n-Hexyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
293)	n-Heptyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
294)	n-Octyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
295)	2-Ethylhexyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
296)	Methyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
297)	Ethyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
298)	n-Propyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
299)	iso-Propyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
300)	n-Butyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
301)	2-Methylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
302)	1-Methylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
303)	2,2-Dimethylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
304)	n-Pentyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
305)	3-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
306)	2-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
307)	1-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
308)	n-Hexyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
309)	n-Heptyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
310)	n-Octyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
311)	2-Ethylhexyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
312)	Methyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
313)	Ethyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
314)	n-Propyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
315)	iso-Propyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
316)	n-Butyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
317)	2-Methylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
318)	1-Methylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
319)	2,2-Dimethylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
320)	n-Pentyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
321)	3-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Posi-tion
322)	2-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
323)	1-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
324)	n-Hexyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
325)	n-Heptyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
326)	n-Octyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
327)	2-Ethylhexyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
328)	Methyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
329)	Ethyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
330)	n-Propyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
331)	iso-Propyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
332)	n-Butyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
333)	2-Methylpropyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
334)	1-Methylpropyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
335)	2,2-Dimethylpropyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
336)	n-Pentyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
337)	3-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
338)	2-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
339)	1-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
340)	n-Hexyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
341)	n-Heptyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
342)	n-Octyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
343)	2-Ethylhexyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
344)	Methyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
345)	Ethyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
346)	n-Propyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
347)	iso-Propyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
348)	n-Butyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
349)	2-Methylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
350)	1-Methylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
351)	2,2-Dimethylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
352)	n-Pentyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
353)	3-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
354)	2-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
355)	1-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
356)	n-Hexyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
357)	n-Heptyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
358)	n-Octyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
359)	2-Ethylhexyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)

*) o/p steht für ortho- und para-substituiert

Tabelle 4



Nr.	$R^5 = R^6$	R^1	R^2	n	Posi- tion
1)	Methyl	H	H	1	-
2)	Ethyl	H	H	1	-
3)	n-Propyl	H	H	1	-
4)	iso-Propyl	H	H	1	-
5)	n-Butyl	H	H	1	-
6)	2-Methylpropyl	H	H	1	-
7)	1-Methylpropyl	H	H	1	-
8)	2,2-Dimethylpropyl	H	H	1	-
9)	n-Pentyl	H	H	1	-
10)	3-Methylbutyl	H	H	1	-
11)	2-Methylbutyl	H	H	1	-
12)	1-Methylbutyl	H	H	1	-
13)	n-Hexyl	H	H	1	-
14)	n-Heptyl	H	H	1	-
15)	n-Octyl	H	H	1	-
16)	2-Ethylhexyl	H	H	1	-
17)	Methyl	Methyl	Methyl	1	para
18)	Ethyl	Methyl	Methyl	1	para
19)	n-Propyl	Methyl	Methyl	1	para
20)	iso-Propyl	Methyl	Methyl	1	para
21)	n-Butyl	Methyl	Methyl	1	para
22)	2-Methylpropyl	Methyl	Methyl	1	para
23)	1-Methylpropyl	Methyl	Methyl	1	para
24)	2,2-Dimethylpropyl	Methyl	Methyl	1	para
25)	n-Pentyl	Methyl	Methyl	1	para
26)	3-Methylbutyl	Methyl	Methyl	1	para
27)	2-Methylbutyl	Methyl	Methyl	1	para
28)	1-Methylbutyl	Methyl	Methyl	1	para

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
29)	n-Hexyl	Methyl	Methyl	1	para
30)	n-Heptyl	Methyl	Methyl	1	para
31)	n-Octyl	Methyl	Methyl	1	para
32)	2-Ethylhexyl	Methyl	Methyl	1	para
33)	Methyl	Ethyl	Ethyl	1	para
34)	Ethyl	Ethyl	Ethyl	1	para
35)	n-Propyl	Ethyl	Ethyl	1	para
36)	iso-Propyl	Ethyl	Ethyl	1	para
37)	n-Butyl	Ethyl	Ethyl	1	para
38)	2-Methylpropyl	Ethyl	Ethyl	1	para
39)	1-Methylpropyl	Ethyl	Ethyl	1	para
40)	2,2-Dimethylpropyl	Ethyl	Ethyl	1	para
41)	n-Pentyl	Ethyl	Ethyl	1	para
42)	3-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	1	para
43)	2-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	1	para
44)	1-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	1	para
45)	n-Hexyl	Ethyl	Ethyl	1	para
46)	n-Heptyl	Ethyl	Ethyl	1	para
47)	n-Octyl	Ethyl	Ethyl	1	para
48)	2-Ethylhexyl	Ethyl	Ethyl	1	para
49)	Methyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
50)	Ethyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
51)	n-Propyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
52)	iso-Propyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
53)	n-Butyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
54)	2-Methylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
55)	1-Methylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
56)	2,2-Dimethylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
57)	n-Pentyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
58)	3-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
59)	2-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
60)	1-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
61)	n-Hexyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
62)	n-Heptyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
63)	n-Octyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
64)	2-Ethylhexyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
65)	Methyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
66)	Ethyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
67)	n-Propyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
68)	iso-Propyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
69)	n-Butyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
70)	2-Methylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
71)	1-Methylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
72)	2,2-Dimethylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
73)	n-Pentyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
74)	3-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
75)	2-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
76)	1-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
77)	n-Hexyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
78)	n-Heptyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
79)	n-Octyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
80)	2-Ethylhexyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
81)	Methyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
82)	Ethyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
83)	n-Propyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
84)	iso-Propyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
85)	n-Butyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
86)	2-Methylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
87)	1-Methylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
88)	2,2-Dimethylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
89)	n-Pentyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
90)	3-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
91)	2-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
92)	1-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
93)	n-Hexyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
94)	n-Heptyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
95)	n-Octyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
96)	2-Ethylhexyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
97)	Methyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
98)	Ethyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
99)	n-Propyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
100)	iso-Propyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
101)	n-Butyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
102)	2-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
103)	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
104)	2,2-Dimethylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
5	105) n-Pentyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
106) 3-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para	
107) 2-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para	
108) 1-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para	
109) n-Hexyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para	
110) n-Heptyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para	
15	111) n-Octyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
112) 2-Ethylhexyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para	
113) Methyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para	
20	114) Ethyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
115) n-Propyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para	
116) iso-Propyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para	
25	117) n-Butyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
118) 2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para	
119) 1-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para	
30	120) 2,2-Dimethylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
121) n-Pentyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para	
122) 3-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para	
35	123) 2-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
124) 1-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para	
125) n-Hexyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para	
40	126) n-Heptyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
127) n-Octyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para	
128) 2-Ethylhexyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para	
45	129) Methyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
130) Ethyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para	
131) n-Propyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para	
50	132) iso-Propyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
133) n-Butyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para	
134) 2-Methylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para	
55	135) 1-Methylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
136) 2,2-Dimethylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para	
137) n-Pentyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para	
60	138) 3-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
139) 2-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para	
140) 1-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para	
65	141) n-Hexyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
142) n-Heptyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para	

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position	
143)	n-Octyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para	5
144)	2-Ethylhexyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para	
145)	Methyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para	10
146)	Ethyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para	
147)	n-Propyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para	
148)	iso-Propyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para	
149)	n-Butyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para	15
150)	2-Methylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para	
151)	1-Methylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para	
152)	2,2-Dimethylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para	20
153)	n-Pentyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para	
154)	3-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para	
155)	2-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para	25
156)	1-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para	
157)	n-Hexyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para	
158)	n-Heptyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para	30
159)	n-Octyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para	
160)	2-Ethylhexyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para	
161)	Methyl	Methoxy	Methoxy	1	para	35
162)	Ethyl	Methoxy	Methoxy	1	para	
163)	n-Propyl	Methoxy	Methoxy	1	para	
164)	iso-Propyl	Methoxy	Methoxy	1	para	40
165)	n-Butyl	Methoxy	Methoxy	1	para	
166)	2-Methylpropyl	Methoxy	Methoxy	1	para	
167)	1-Methylpropyl	Methoxy	Methoxy	1	para	45
168)	2,2-Dimethylpropyl	Methoxy	Methoxy	1	para	
169)	n-Pentyl	Methoxy	Methoxy	1	para	
170)	3-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	1	para	50
171)	2-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	1	para	
172)	1-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	1	para	
173)	n-Hexyl	Methoxy	Methoxy	1	para	55
174)	n-Heptyl	Methoxy	Methoxy	1	para	
175)	n-Octyl	Methoxy	Methoxy	1	para	
176)	2-Ethylhexyl	Methoxy	Methoxy	1	para	
177)	Methyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para	60
178)	Ethyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para	
179)	n-Propyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para	
180)	iso-Propyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para	65

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
5	181) n-Butyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
10	182) 2-Methylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
15	183) 1-Methylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
20	184) 2,2-Dimethylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
25	185) n-Pentyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
30	186) 3-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
35	187) 2-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
40	188) 1-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
45	189) n-Hexyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
50	190) n-Heptyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
55	191) n-Octyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
60	192) 2-Ethylhexyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
65	193) Methyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
	194) Ethyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
	195) n-Propyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
	196) iso-Propyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
	197) n-Butyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
	198) 2-Methylpropyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
	199) 1-Methylpropyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
	200) 2,2-Dimethylpropyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
	201) n-Pentyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
	202) 3-Methylbutyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
	203) 2-Methylbutyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
	204) 1-Methylbutyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
	205) n-Hexyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
	206) n-Heptyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
	207) n-Octyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
	208) 2-Ethylhexyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
	209) Methyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
	210) Ethyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
	211) n-Propyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
	212) iso-Propyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
	213) n-Butyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
	214) 2-Methylpropyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
	215) 1-Methylpropyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
	216) 2,2-Dimethylpropyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
	217) n-Pentyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
	218) 3-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
219)	2-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
220)	1-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
221)	n-Hexyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
222)	n-Heptyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
223)	n-Octyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
224)	2-Ethylhexyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
225)	Methyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
226)	Ethyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
227)	n-Propyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
228)	iso-Propyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
229)	n-Butyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
230)	2-Methylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
231)	1-Methylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
232)	2,2-Dimethylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
233)	n-Pentyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
234)	3-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
235)	2-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
236)	1-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
237)	n-Hexyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
238)	n-Heptyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
239)	n-Octyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
240)	2-Ethylhexyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
241)	Methyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
242)	Ethyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
243)	n-Propyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
244)	iso-Propyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
245)	n-Butyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
246)	2-Methylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
247)	1-Methylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
248)	2,2-Dimethylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
249)	n-Pentyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
250)	3-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
251)	2-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
252)	1-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
253)	n-Hexyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
254)	n-Heptyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
255)	n-Octyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
256)	2-Ethylhexyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
257)	Methyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
258)	Ethyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
259)	n-Propyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
260)	iso-Propyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
261)	n-Butyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
262)	2-Methylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
263)	1-Methylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
264)	2,2-Dimethylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
265)	n-Pentyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
266)	3-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
267)	2-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
268)	1-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
269)	n-Hexyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
270)	n-Heptyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
271)	n-Octyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
272)	2-Ethylhexyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
273)	Methyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
274)	Ethyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
275)	n-Propyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
276)	iso-Propyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
277)	n-Butyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
278)	2-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
279)	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
280)	2,2-Dimethylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
281)	n-Pentyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
282)	3-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
283)	2-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
284)	1-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
285)	n-Hexyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
286)	n-Heptyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
287)	n-Octyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
288)	2-Ethylhexyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
289)	Methyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
290)	Ethyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
291)	n-Propyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
292)	iso-Propyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
293)	n-Butyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
294)	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position	
295)	1-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)	5
296)	2,2-Dimethylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)	
297)	n-Pentyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)	10
298)	3-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)	
299)	2-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)	
300)	1-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)	
301)	n-Hexyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)	15
302)	n-Heptyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)	
303)	n-Octyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)	
304)	2-Ethylhexyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)	20
305)	Methyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)	
306)	Ethyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)	
307)	n-Propyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)	25
308)	iso-Propyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)	
309)	n-Butyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)	
310)	2-Methylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)	30
311)	1-Methylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)	
312)	2,2-Dimethylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)	
313)	n-Pentyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)	35
314)	3-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)	
315)	2-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)	
316)	1-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)	40
317)	n-Hexyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)	
318)	n-Heptyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)	
319)	n-Octyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)	45
320)	2-Ethylhexyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)	
321)	Methyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)	
322)	Ethyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)	50
323)	n-Propyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)	
324)	iso-Propyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)	
325)	n-Butyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)	
326)	2-Methylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)	55
327)	1-Methylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)	
328)	2,2-Dimethylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)	
329)	n-Pentyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)	60
330)	3-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)	
331)	2-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)	
332)	1-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)	65

Nr.	R ⁵ = R ⁶	R ¹	R ²	n	Position
5	333) n-Hexyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
	334) n-Heptyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
10	335) n-Octyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
	336) 2-Ethylhexyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
15	337) Methyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
	338) Ethyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
20	339) n-Propyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
	340) iso-Propyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
25	341) n-Butyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
	342) 2-Methylpropyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
30	343) 1-Methylpropyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
	344) 2,2-Dimethylpropyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
35	345) n-Pentyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
	346) 3-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
40	347) 2-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
	348) 1-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
45	349) n-Hexyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
	350) n-Heptyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
50	351) n-Octyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
	352) 2-Ethylhexyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
55	353) Methyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
	354) Ethyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
60	355) n-Propyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
	356) iso-Propyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
65	357) n-Butyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
	358) 2-Methylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
	359) 1-Methylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
	360) 2,2-Dimethylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
	361) n-Pentyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
	362) 3-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
	363) 2-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
	364) 1-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
	365) n-Hexyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
	366) n-Heptyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
	367) n-Octyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
	368) 2-Ethylhexyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)

*) o/p steht für ortho- und para-substituiert

DE 197 55 649 A 1

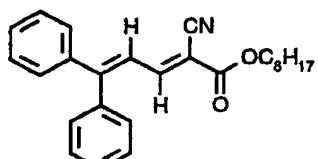
Beispiel 4

Standardisierte Methode zur Bestimmung der Photostabilität (Suntest)

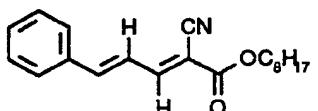
Eine 5 Gew.-%ige alkoholische Lösung des zu prüfenden Lichtschutzmittels wird mittels einer Eppendorf pipette (20 µl) auf die Auffräzung eines Glasplättchens aufgetragen. Durch die Anwesenheit des Alkohols verteilt sich die Lösung gleichmäßig auf der aufgerauhten Glasoberfläche. Die aufgetragene Menge entspricht der Menge an Lichtschutzmittel, die in Sonnencremes zur Erreichung eines mittleren Lichtschutzfaktors benötigt wird. Bei der Prüfung werden jeweils 4 Glasplättchen bestrahlt. Die Abdampfzeit und die Bestrahlung betragen je 30 Minuten. Die Glasplättchen werden während des Bestrahlens durch eine Wasserkühlung, die sich am Boden des Suntestgerätes befindet, leicht gekühlt. Die Temperatur innerhalb des Suntest Gerätes beträgt während der Bestrahlung 40°C. Nachdem die Proben bestrahlt worden sind, werden sie mit Ethanol in einen dunklen 50 ml Meßkolben gewaschen und mit dem Photometer vermessen. Die Blindproben werden ebenso auf Glasplättchen aufgetragen und 30 Minuten bei Raumtemperatur abgedampft. Wie die anderen Proben werden sie mit Ethanol abgewaschen und auf 100 ml verdünnt und vermessen.

Vergleichsversuche bez. Photostabilität:

1.

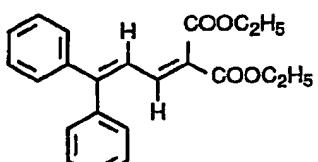


Photostabilität: 98%

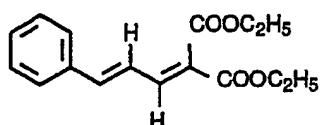


Photostabilität: 0%

2.



Photostabilität: 98%



Photostabilität: 27%.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von Emulsionen für kosmetische Zwecke

Alle öllöslichen Bestandteile werden in einem Rührkessel auf 85°C erwärmt. Wenn alle Bestandteile geschmolzen sind, bzw. als Flüssigphase vorliegen, wird die Wasserphase unter Homogenisieren eingearbeitet. Unter Rühren wird die Emulsion auf ca. 40°C abgekühlt, parfümiert, homogenisiert und dann unter ständigem Rühren auf 25°C abgekühlt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Zubereitungen

Beispiel 5

Zusammensetzung für die Lippenpflege

60

65

Massengehalt

(Gew.-%)

ad 100 Eucerinum anhydricum

10,00 Glycerin

10,00 Titanium Dioxid

5,00 Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2

DE 197 55 649 A 1

8,00 Octyl Methoxycinnamat
5,00 Zink Oxid
4,00 Castoröl
4,00 Pentaerythrithil Stearat/caprat/Caprylat Adipat
5 3,00 Glyceryl Stearat SE
2,00 Bienenwachs
2,00 Microkristallines Wachs
2,00 Quaternium-18 Bentonit
1,50 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer

10

Beispiel 6

Zusammensetzung für die Lippenpflege

15 Massengehalt
(Gew.-%)
ad 100 Eucerinum anhydricum 10,00 Glycerin
10,00 Titanium Dioxid
5,00 Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2
20 8,00 Octyl Methoxycinnamat
5,00 Zink Oxid
4,00 Castoröl
4,00 Pentaerythrithil Stearat/caprat/Caprylat Adipat
3,00 Glyceryl Stearat SE
25 2,00 Bienenwachs
2,00 Microkristallines Wachs
2,00 Quaternium-18 Bentonit
1,50 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer

30

Beispiel 7

Zusammensetzung für Sunblocker mit Mikropigmenten

Massengehalt
(Gew.-%)
35 ad 100 Wasser
10,00 Octyl Methoxycinnamat
6,00 PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
6,00 Titanium Dioxid
40 5,00 Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2
5,00 Mineral Öl
5,00 Isoamyl p-Methoxycinnamat
5,00 Propylen Glycol
3,00 Jojoba Öl
45 3,00 4-Methylbenzyliden Campher
2,00 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
1,00 Dimethicon
0,50 PEG-40-Hydrogenated Castor Öl
0,50 Tocopheryl Acetat
50 0,50 Phenoxyethanol
0,20 EDTA

Beispiel 8

55 Zusammensetzung für Sunblocker mit Mikropigmenten

Massengehalt
(Gew.-%)
ad 100 Wasser
60 10,00 Octyl Methoxycinnamat
6,00 PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
6,00 Titanium Dioxid
5,00 Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2
5,00 Mineral Öl
65 5,00 Isoamyl p-Methoxycinnamat
5,00 Propylen Glycol
3,00 Jojoba Öl
3,00 4-Methylbenzyliden Campher

DE 197 55 649 A 1

2,00 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer		
1,00 Dimethicon		
0,50 PEG-40-Hydrogenated Castor Öl		
0,50 Tocopheryl Acetat		5
0,50 Phenoxyethanol		
0,20 EDTA		

Beispiel 9

Fettfreies Gel	10
----------------	----

Massengehalt		
(Gew.-%)		
ad 100 Wasser		
8,00 Octyl Methoxycinnamat		15
7,00 Titanium Dioxid		
5,00 Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2		
5,00 Glycerin		
5,00 PEG-25 PABA		
1,00 4-Methylbenzyliden Campher		20
0,40 Acrylate C10-C30 Alkyl Acrylat Crosspolymer		
0,30 Imidazolidinyl Urea		
0,25 Hydroxyethyl Cellulose		
0,25 Sodium Methylparaben		
0,20 Disodium EDTA		25
0,15 Fragrance		
0,15 Sodium Propylparaben		
0,10 Sodium Hydroxid		

Beispiel 10	30
-------------	----

Fettfreies Gel	
----------------	--

Massengehalt		
(Gew.-%)		
ad 100 Wasser		35
8,00 Octyl Methoxycinnamat		
7,00 Titanium Dioxid		
5,00 Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2		
5,00 Glycerin		40
5,00 PEG-25 PABA		
1,00 4-Methylbenzyliden Campher		
0,40 Acrylate C10-C30 Alkyl Acrylat Crosspolymer		
0,30 Imidazolidinyl Urea		
0,25 Hydroxyethyl Cellulose		45
0,25 Sodium Methylparaben		
0,20 Disodium EDTA		
0,15 Fragrance		
0,15 Sodium Propylparaben		
0,10 Sodium Hydroxid		50

Beispiel 11	
-------------	--

Sonnencreme (LSF 20)	55
----------------------	----

Massengehalt		
(Gew.-%)		
ad 100 Wasser		
8,00 Octyl Methoxycinnamat		
8,00 Titanium Dioxid		60
6,00 PEG-7-Hydrogenated Castor Öl		
5,00 Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2		
6,00 Mineral Öl		
5,00 Zink Oxid		
5,00 Isopropyl Palmitat		65
5,00 Imidazolidinyl Urea		
3,00 Jojoba Öl		
2,00 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer		

DE 197 55 649 A 1

1,00 4-Methylbenzyliden Campher
0,60 Magnesium Stearat
0,50 Tocopheryl Acetat
0,25 Methylparaben
5 0,20 Disodium EDTA
0,15 Propylparaben

Beispiel 12

10 Sonnencreme (LSF 20)

Massengehalt
(Gew.-%)
ad 100 Wasser
15 8,00 Octyl Methoxycinnamat
8,00 Titanium Dioxid
6,00 PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
5,00 Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2
6,00 Mineral Öl
20 5,00 Zink Oxid
5,00 Isopropyl Palmitat
5,00 Imidazolidinyl Urea
3,00 Jojoba Öl
2,00 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
25 1,00 4-Methylbenzyliden Campher
0,60 Magnesium Stearat
0,50 Tocopheryl Acetat
0,25 Methylparaben
0,20 Disodium EDTA
30 0,15 Propylparaben

Beispiel 13

Sonnencreme wasserfest

35 Massengehalt
(Gew.-%)
ad 100 Wasser
8,00 Octyl Methoxycinnamat
40 5,00 PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
5,00 Propylene Glycol
4,00 Isopropyl Palmitat
4,00 Caprylic/Capric Triglycerid
5,00 Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2
45 4,00 Glycerin
3,00 Jojoba Öl
2,00 4-Methylbenzyliden Campher
2,00 Titanium Dioxid
1,50 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
50 1,50 Dimethicon
0,70 Magnesium Sulfat
0,50 Magnesium Stearat
0,15 Fragrance

Beispiel 14

Sonnencreme wasserfest

Massengehalt
(Gew.-%)
ad 100 Wasser
8,00 Octyl Methoxycinnamat
5,00 PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
5,00 Propylene Glycol
65 4,00 Isopropyl Palmitat
4,00 Caprylic/Capric Triglycerid
5,00 Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2
4,00 Glycerin

DE 197 55 649 A 1

3,00 Jojoba Öl	
2,00 4-Methylbenzyliden Campher	
2,00 Titanium Dioxid	
1,50 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer	5
1,50 Dimethicon	
0,70 Magnesium Sulfat	
0,50 Magnesium Stearat	
0,15 Fragrance	

Beispiel 15 10

Sonnenmilch (LSF 6)

Massengehalt	
(Gew.-%)	
ad 100 Wasser	15
10,00 Mineral Öl	
6,00 PEG-7-Hydrogenated Castor Öl	
5,00 Isopropyl Palmitat	
3,50 Octyl Methoxycinnamat	20
5,00 Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2	
3,00 Caprylic/Capric Triglycerid	
3,00 Jojoba Öl	
2,00 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer	
0,70 Magnesium Sulfat	25
0,60 Magnesium Stearat	
0,50 Tocopheryl Acetat	
0,30 Glycerin	
0,25 Methylparaben	
0,15 Propylparaben	30
0,05 Tocopherol	

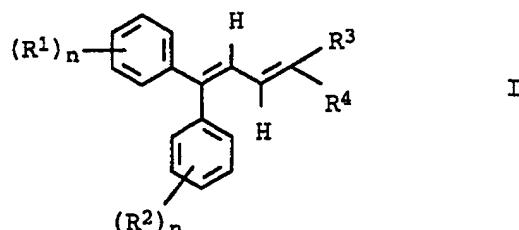
Beispiel 16

Sonnenmilch (LSF 6) 35

Massengehalt	
(Gew.-%)	
ad 100 Wasser	
10,00 Mineral Öl	40
6,00 PEG-7-Hydrogenated Castor Öl	
5,00 Isopropyl Palmitat	
3,50 Octyl Methoxycinnamat	
5,00 Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2	
3,00 Caprylic/Capric Triglycerid	45
3,00 Jojoba Öl	
2,00 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer	
0,70 Magnesium Sulfat	
0,60 Magnesium Stearat	
0,50 Tocopheryl Acetat	50
0,30 Glycerin	
0,25 Methylparaben	
0,15 Propylparaben	
0,05 Tocopherol	55

Patentansprüche

1. Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen der Formel I,



60

65

DE 197 55 649 A 1

in der das Dienssystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

5 R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxy carbonyl, C₁-C₁₂-Alkylamino, C₁-C₁₂-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

10 R³ Wasserstoff, COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, O=S(-R⁵)=O, O=S(-OR⁵)=O, R⁷O-P(-OR⁸)=O, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

15 R⁴ COOR⁶, COR⁶, CONR⁵R⁶, CN, O=S(-R⁶)=O, O=S(-OR⁶)=O, R⁷O-P(-OR⁸)=O, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

20 R⁵ bis R⁸ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

25 n 1 bis 3; wobei die Variablen R³ bis R⁸ untereinander, jeweils zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, gemeinsam einen 5- oder 6-Ring bilden können, der gegebenenfalls weiter anelliert sein kann,

30 als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

2. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 als photostabile UV-A-Filter.

3. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 und 2 als UV-Stabilisator in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen.

4. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Substituenten unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

35 R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkylamino, C₁-C₁₂-Dialkylamino, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

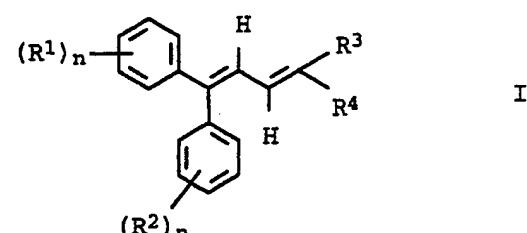
40 R³ Wasserstoff, COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Thienyl, gegebenenfalls substituiert;

45 R⁴ COOR⁶, COR⁶, CONR⁵R⁶, CN, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Thienyl, gegebenenfalls substituiert;

50 R⁵ und R⁶ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, gegebenenfalls substituiert;

55 n 1 bis 3. 5. Lichtschutzmittel enthaltende kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Epidermis oder menschlichen Haare gegen UV-Licht im Bereich von 280 bis 400 nm, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einem kosmetisch und pharmazeutisch geeigneten Träger, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen, als photostabile UV-

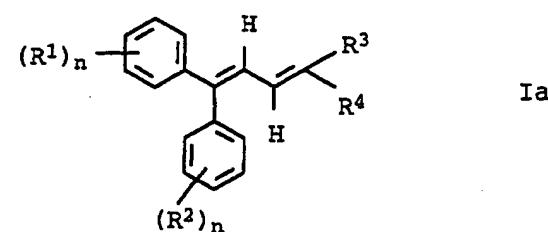
60 Filter wirksame Mengen von Verbindungen der Formel I



65 enthalten, in der die Variablen die Bedeutung gemäß Anspruch 1 haben.

6. Lichtschutzmittel enthaltende kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen gemäß Anspruch 5, enthaltend als UV-A-Filter Verbindungen der Formel I, in der die Variablen die Bedeutung gemäß Anspruch 4 haben.

7. 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ia,



65 in der das Dienssystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der

DE 197 55 649 A 1

die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxy carbonyl, C₁-C₁₂-Alkylamino, C₁-C₁₂-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

5

R³ COOR⁵, CONR⁵R⁶;

R⁴ COOR⁶, CONR⁵R⁶;

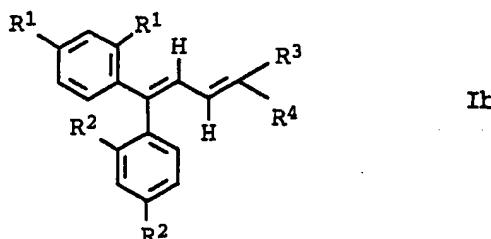
R⁵ und R⁶ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

10

n 1 bis 3,

wobei R³ und R⁴ nicht COOCH₃ sein dürfen, wenn R¹ und R² Wasserstoff bedeuten.

8. 4,4-Diarybutadiene der Formel Ib,



15

20

in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

25

R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxy carbonyl;

R³ COOR⁵, CONR⁵R⁶;

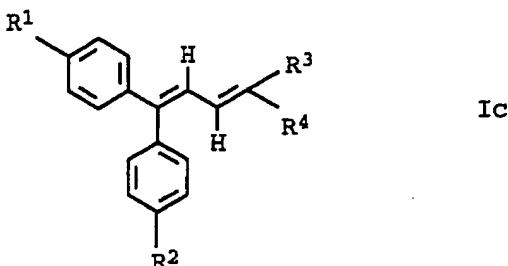
R⁴ COOR⁶, CONR⁵R⁶;

R⁵ und R⁶ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

30

wobei R³ und R⁴ nicht COOCH₃ sein dürfen, wenn R¹ und R² Wasserstoff bedeuten.

9. 4,4-Diarybutadiene der Formel Ic,



35

40

in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

45

R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxy carbonyl;

R³ COOR⁵, CONR⁵R⁶;

R⁴ COOR⁶, CONR⁵R⁶;

R⁵ und R⁶ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

50

wobei R³ und R⁴ nicht COOCH₃ sein dürfen, wenn R¹ und R² Wasserstoff bedeuten.

10. Verbindungen der Formel I zur Verwendung als Arzneimittel.

11. Pharmazeutische Zubereitung, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine wirksame Menge mindestens einer der Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 enthält.

55

60

65

- Leerseite -